



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 10 DEC 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03026218.2

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Anmeldung Nr:
Application no.: 03026218.2
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 14.11.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Aluminal Oberflächentechnik GmbH & Co. KG
Auf der Heide
56424 Staudt
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Beschichten von Substraten

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C25D/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Beschichten von Substraten

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein beschichtetes Werkstück, welches eine verbesserte Temperaturbelastbarkeit aufweist, sowie die Bereitstellung eines Verfahrens zu seiner Herstellung.

5 **[0002]** Im Anlagenbau besteht eine wachsende Nachfrage nach Werkstücken, die eine hohe Temperaturbelastbarkeit aufweisen. In Motoren, Abgasanlagen sowie in Gasturbinen, wie z. B. einer Flugzeuggasturbine, treten partiell sehr hohe Temperaturen im Bereich von 500 – 1000 °C auf. Bauteile, die an solchen Stellen verwendet werden, sind einerseits einer hohen mechanischen Belastung
10 und andererseits durch die herrschenden hohen Temperaturen einer großen thermischen Belastung ausgesetzt. Insbesondere tritt das Problem auf, dass solche Bauteile beim Abschalten des Motors oder der Turbine wieder auf Umgebungstemperatur abgekühlt werden. Anschließend, wenn der Motor oder die Turbine wieder in Gang gesetzt wird, tritt eine sehr schnelle Erhitzung auf. Dieser
15 Zyklus des Auf- und Abkühlens der Bauteile stellt eine besondere Belastung dar und nur speziell ausgerüstete Werkstücke sind im Stande, einer solchen Belastung standzuhalten.

[0003] Problematisch ist hierbei, dass Materialien, wie z. B. Titan oder Titanlegierungen, die eine geringe Dichte in Kombination mit einer hohen Festigkeit,
20 sowie mechanischer Belastbarkeit aufweisen, nur eine gewisse Temperaturreisistenz aufweisen. Bei den vorgenannten Titan und Titanlegierungen liegt die maximale Temperatur, bei der keine Beeinträchtigung des Werkstückes auftritt bei ca. 500 °C. Falls die Temperatur diesen Wert überschreitet, findet eine Oxidation des Werkstückes aus Titan oder der Titanlegierung statt. Das Werkstück wird un-
25 brauchbar.

[0004] Dieser oxidative Abbau findet nicht nur bei Titan oder Titanlegierungen statt, sondern auch bei allen anderen Werkstücken aus z. B. einem Chromni-

ckel-Stahl, einer Chrom-Nickel-Legierung oder einer Nickelbasis-Legierung statt. Lediglich die Temperatur, bei der die Oxidation beginnt stattzufinden, ist unterschiedlich.

[0005] Es hat somit nicht an Bemühungen gefehlt, die Temperatur-
5 Belastbarkeit von Werkstücken zu verbessern. Eine Möglichkeit besteht darin, eine Schicht auf dem Werkstück abzuscheiden. Hierbei haben sich im Falle von Titan oder Titanlegierungen Schichten aus Aluminium bewährt. Es gibt allerdings auch die Möglichkeit, je nach verwendetem Basiswerkstück eine andere spezifische Schicht aufzubringen, die die Temperaturresistenz des Werkstückes erhöht.
10 Es können auch Keramik-Schichten verwendet werden, die allerdings eine sehr hohe Sprödigkeit bedingen und somit nur eine mäßige mechanische Belastbarkeit der Oberfläche bei hohen Temperaturen garantieren.

[0006] Im Fall von Titan hat es sich bewährt, Aluminiumschichten auf dem Titanwerkstoff aufzubringen. Die auf dem Titanwerkstück aufgebraachte Aluminiumschicht wird hierbei auf eine Temperatur erhitzt, die es ermöglicht, dass eine
15 intermetallische Phase aus der ursprünglich vorhandenen Aluminiumschicht mit dem darunter liegenden Werkstück aus Titan oder einer Titanlegierung erhalten wird. Diese Legierungsschicht zeigt eine erhöhte Temperaturresistenz von ca. 650 - 700 °C. Da die so gebildete Oberflächenschicht sehr hart und spröde ist, ist es
20 nicht möglich ein solches Werkstück in einem nachfolgenden Behandlungsschritt mechanisch zu verformen. Es würde sofort eine Schädigung der temperaturstabilen Oberflächenschicht auftreten.

[0007] In der WO 02/058923 wird vorgeschlagen, auf einem Titanblech durch Walzplattieren eine Aluminiumschicht aufzubringen. Bei dem Walzplattieren
25 wird bei einer hohen Temperatur von ca. 500 °C eine dünne Aluminiumfolie auf einem Titanblech oder einer Titanfolie aufgebracht. Durch die hohen Verarbeitungstemperaturen haftet die Aluminiumschicht auf dem Titanblech. Nachfolgend können aus dem so behandelten Titanblech Formteile hergestellt werden, welche in einem anschließenden Bearbeitungsschritt thermisch behandelt werden. Durch

diese thermische Behandlung bildet sich eine Korrosions-Schutzschicht, die aus einer Titan/Aluminium-Legierung besteht. Durch Aussetzen dieser Oberflächenschicht mit Sauerstoff wird sie in eine Titan-Aluminium-Mischoxid-Schicht umgewandelt. Nachteilig bei dem in der WO 02/058923 beschriebenen Verfahren ist, dass, falls das Titanblech beidseitig mit einer Aluminiumschicht versehen werden soll, diese Aluminiumschicht auch beidseitig auf dem Titanblech aufgebracht werden muss. Dies erfordert einen sehr hohen operativen Aufwand, da entweder eine zweite Station in der Walzplattieranlage vorhanden sein muss, mit der eine zweite Aluminiumschicht aufgebracht werden kann, oder aber es ist notwendig, dass das Titanblech die Walzplattieranlage zwei Mal durchläuft. Nachteilig bei dem beschriebenen Verfahren ist außerdem, dass nur Bleche oder Folien mit einer Aluminiumschicht versehen werden können, um aus diesen Blechen nachfolgend Formbauteile herzustellen. Es ist nicht möglich, ein dreidimensional gestaltetes Werkstück durch Walzplattieren mit einer Aluminiumschicht zu versehen.

15 [0008] Ein weiteres Verfahren zur Oberflächenveredelung von Titanwerkstücken wird in der DE 41 12 218 offenbart. Auf einem Titansubstrat wird eine Schicht aufgebracht, die die Zusammensetzung MCrAL oder MCr aufweist, wobei M ein Metall ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Eisen, Nickel, Kobalt und deren Mischungen. Diese Legierungen werden durch sehr aufwendige Verfahren auf dem Titansubstrat aufgebracht, wie z. B. dem Plasmaspritzen, der chemischen Dampfabcheidung oder der physikalischen Dampfabcheidung. Es zeigt sich hierbei vor allen Dingen, dass diese Verfahren bei gewinkelt geformten Werkstücken an schlecht erreichbaren Stellen eine nur dünne Metallschicht ergeben. Somit ist gerade an diesen Stellen die Oberflächenschicht besonders dünn, welche die Temperaturstabilität des Werkstückes garantieren sollen. Ein weiterer Nachteil ist, dass die vorgenannten Beschichtungsverfahren, wie das Plasmaspritzen, chemische Dampfabcheidungen oder physikalische Dampfabcheidungen nur mit relativ kleinen Werkstücken durchgeführt werden können, da die hierzu notwendigen Reaktionskammern üblicherweise nur kleineren Werkstücken Platz geben. Für den Fall, dass größere Werkstücke behandelt werden sollen, stellt sich heraus, dass diese Methoden ungeeignet sind.

[0009] Die vorliegende Erfindung stellt sich somit die Aufgabe, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden. Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist insbesondere die Zurverfügungstellung eines beschichteten Werkstückes, welches eine überlegene Hochtemperatur-Resistenz aufweist, sowie
5 die Zurverfügungstellung eines Verfahrens zur Herstellung der beschichteten Werkstücke. Insbesondere sollen geometrisch aufwendige und große Werkstücke mit einer Schutzschicht versehen werden, welche homogen auf dem Werkstück verteilt ist. Das hierzu verwendete Verfahren soll einfacher auszuführen und kostengünstiger sein.

10 [0010] Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Werkstücken umfassend die Schritte:

a) galvanische Abscheidung einer oder mehrerer Schichten, enthaltend mindestens ein Metall und/oder eine Metalllegierung auf einem Substrat und

15 b) Wärmebehandlung des beschichteten Substrates bei einer Temperatur zwischen 300 °C und 1000 °C, so dass zumindest die Oberflächenschicht des Substrates und die in Schicht a) aufgebrachte Schicht oder Schichten teilweise und/oder vollständig ineinander diffundieren.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Substrat des Schrittes
20 a) elektrisch leitfähig. Es ist weiter bevorzugt, dass das Substrat des Schrittes a) ein metallisches Substrat und/oder ein metallisiertes Substrat ist. Das metallische Substrat und/oder metallisierte Substrat kann ein oder mehrere Metalle enthalten, welche vorzugsweise Übergangsmetalle sind.

[0012] Vorzugsweise wird das Substrat ausgewählt aus der Gruppe der
25 Substrate enthaltend die Metalle Magnesium, Zink, Zinn, Titan, Eisen, Nickel, Chrom, Vanadium, Wolfram, Molybdän, Mangan, Kobalt und Mischungen derselben und/oder Legierungen derselben. Bevorzugte Substrate sind Substrate enthal-

tend Titan, Titanlegierungen, Chromnickelstahl, Chrom-Nickel-Legierungen, und / oder Nickelbasislegierungen.

[0013] Die galvanische Abscheidung der Schicht/Schichten (des Schrittes a) kann mit jedem galvanischen Verfahren erfolgen, welches dem Fachmann bekannt ist. Insbesondere kann die Schicht, welche in Schritt a) aufgebracht wird, aus einem nicht-wässrigen Elektrolyten oder aus einem wässrigen Elektrolyten aufgebracht werden.

[0014] Die Schicht des Schrittes a) ist vorzugsweise ausgewählt aus Aluminium, Magnesium, Zinn und Mischungen derselben und/oder Legierungen derselben. Vorzugsweise enthält die Schicht eine Aluminium/Magnesium-Legierung und/oder eine Aluminium/Zinn-Legierung.

[0015] Liegen zwei oder mehr galvanische Schichten des Schrittes a) vor, so enthält die zuerst auf dem Substrat aufgebrachte Schicht (Zwischenschicht) vorzugsweise Metalle ausgewählt aus der Gruppe Eisen, Eisen und Nickel, Zinn und Nickel, Nickel, Kobalt, Kupfer, Chrom, Molybdän, Vanadium oder Legierungen der vorstehend genannten Metalle. Es können eine oder mehrere Zwischenschichten auf das Substrat aufgebracht werden. Auf die Zwischenschicht wird dann die äußere Schicht ausgewählt aus Aluminium, Magnesium, Zinn und Mischungen derselben und/oder Legierungen derselben aufgebracht. Vorzugsweise enthält die äußere Schicht eine Aluminium/Magnesium-Legierung und/oder eine Aluminium/Zinn-Legierung

[0016] Wenn die Schicht oder die äußeren Schichten eines Schichtaufbaus eine Aluminium/Magnesium-Legierung enthält, so ist es bevorzugt, dass die Schicht 1 – 80 Gew.- % Magnesium, weiter bevorzugt 2 – 50 Gew.- % Magnesium, weiter bevorzugt 3 – 40 Gew.- % Magnesium und am meisten bevorzugt 4 – 30 Gew.- % Magnesium enthält.

[0017] Wenn die Schicht oder die äußeren Schichten eines Schichtaufbaus eine Aluminium/Zinn-Legierung enthält, so ist es bevorzugt, dass die Schicht 1 – 80 Gew.- % Zinn, weiter bevorzugt 2 – 50 Gew.- % Zinn, noch weiter bevorzugt 3 – 30 Gew.- % Zinn und am meisten bevorzugt 4 – 25 Gew. - % Zinn enthält.

5 [0018] Jede in Schritt a) aufgebrachte Schicht hat vorzugsweise eine Schichtdicke von 0,1 µm – 100 µm. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist die Schichtdicke 0,5 µm bis 70 µm, weiter bevorzugt 1 µm - 50 µm, vorzugsweise 2 µm – 40 µm, weiter bevorzugt 3 µm – 30 µm, weiter bevorzugt 4 µm – 28 µm und am meisten bevorzugt 5 µm – 25 µm.

10 [0019] Wenn die Schicht oder eine der Schichten des Schrittes a) aus einem wässrigen Elektrolyten galvanisch abgeschieden werden, so können als mögliche Elektrolyte Lösungen der vorgenannten Metalle verwendet werden. Insbesondere können die Metalle als Halogenide, Sulfate, Sulfonate oder Fluoroborate vorliegen. Die Elektrolyte können weitere Additive enthalten, wie z. B. komplexie-
15 rende Substanzen.

[0020] Wenn die Schicht oder eine der Schichten des Schrittes a) aus nicht-wässrigen Elektrolyten galvanisch abgeschieden wird, so ist es möglich, alle nicht-wässrigen Elektrolyte zu verwenden, die dem Fachmann bekannt sind. Mögliche Elektrolyte enthalten Verbindungen der vorstehend genannten Metalle. Die Metalle
20 liegen vorzugsweise als Halogenide vor, die mit Ether, insbesondere Diethylether komplexiert sein können. Es ist allerdings auch möglich, dass die Metalle als Acetylacetonate (acac) vorliegen.

[0021] Alternativ ist es in Schritt a) möglich für eine Schicht, wenn sie eine Schicht enthaltend Aluminium/Magnesium, Aluminium oder eine Schicht enthal-
25 tend Aluminium/Zinn ist, jeden Elektrolyten zu verwenden, der dem Fachmann geläufig ist.

[0022] Insbesondere enthält der Elektrolyt vorzugsweise aluminiumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II):



5 wobei n gleich 0 oder 1 ist, M gleich Natrium oder Kalium ist und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich oder verschieden sein können, wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 eine C_1 - C_4 Alkylgruppe sind und als Lösungsmittel für den Elektrolyten ein halogenfreies, aprotisches Lösungsmittel eingesetzt wird.

[0023] Als Elektrolyt kann ein Gemisch aus den Komplexen $K[AlEt_4]$,
10 $Na[AlEt_4]$ und $AlEt_3$ eingesetzt werden. Das molare Verhältnis der Komplexe zu $AlEt_3$ ist vorzugsweise 1:0,5 bis 1:3 und weiter bevorzugt 1:2.

[0024] Die elektrolytische Abscheidung der Schicht kann unter Verwendung einer löslichen Anode, enthaltend die zur Abscheidung beabsichtigten Metalle, durchgeführt werden. Diese Anode kann entweder die zur Abscheidung beabsich-
15 tigten genannten Metalle als Metalllegierung enthalten oder aber es können mehrere lösliche Anoden der jeweiligen reinen Metalle eingesetzt werden. Falls eine Schicht enthaltend eine Aluminium/Magnesium-Legierung abgeschieden werden soll, so ist es möglich, eine lösliche Aluminium- und eine ebenfalls lösliche Magnesium-Anode oder aber eine Anode aus einer Aluminium/Magnesium-Legierung
20 zu verwenden.

[0025] Entsprechend ist es möglich, wenn eine Schicht enthaltend eine Aluminium/Zinn-Legierung abgeschieden werden soll, eine lösliche Aluminium- und eine ebenfalls lösliche Zinnanode oder aber eine Anode aus einer Aluminium/Zinn-Legierung zu verwenden.

[0026] Die elektrolytische Beschichtung aus einem nicht-wässrigen Elektrolyten wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 – 105 °C durchgeführt. Bevorzugt ist eine Temperatur des Galvanisierungsbadens von 91 – 100 °C.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform wird auf das Substrat, bevor
5 in Schritt a) die Schicht galvanisch aufgebracht wird, eine den elektrischen Strom leitende Schicht aufgebracht. Die den elektrischen Strom leitende Schicht kann mit jedem Verfahren auf das Substrat aufgebracht werden, welches dem Fachmann bekannt ist. Vorzugsweise wird die den elektrischen Strom leitende Schicht durch Metallisierung auf das Substrat aufgebracht.

10 [0028] In Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Temperatur und/oder die Dauer der Wärmebehandlung so gewählt, dass zumindest im Grenzbereich zwischen Substrat und aufgebrachter Schicht des Schrittes a) eine Legierung, enthaltend Metall der Oberflächenschicht des Substrates und Metall
15 und/oder Metall-Legierungen der aufgebrachten Schicht gebildet wird. Hierbei sind die Temperatur und/oder die Dauer der Wärmebehandlung so zu wählen, dass sie auf die Eigenschaften des Substrates und der spezifischen aufgebrachten Schicht abgestimmt sind.

[0029] Grundsätzlich ist es möglich, die Bedingungen so zu wählen, dass das beschichtete Substrat unterhalb der Schmelztemperatur der in Schritt a) auf-
20 gebrachten Schicht behandelt wird. Im Falle einer Schicht enthaltend Aluminium oder eine Aluminium-Legierung ist diese Temperatur vorzugsweise < 650 °C.

[0030] Durch die Wärmebehandlung bildet sich generell an der Oberfläche des beschichteten Werkstückes eine intermetallische Phase, bei der die in Schritt a) aufgebrachte Schicht entweder partiell oder durchgängig in die intermetallische
25 Phase umgewandelt wird.

[0031] Alternativ ist es möglich, das beschichtete Substrat unterhalb/entlang der Liquiduslinie des entstehenden Werkstoff-Gemisches zu tempern. Die Liqui-

5 duslinie ist die Schmelztemperatur des gebildeten Werkstoffgemisches in Abhängigkeit von der spezifischen Zusammensetzung. Im Fall, dass eine Aluminium-Schicht auf ein Titan-Substrat aufgebracht wird, ist zunächst der Anteil an Aluminium in der Oberflächenschicht 100 %. Während der Wärmebehandlung wird sich
10 eine Titan-Aluminium-Legierung bilden, welche einen spezifischen Schmelzpunkt hat. Wenn nun die Temperatur während der Wärmebehandlung so gewählt wird, dass gerade der Schmelzpunkt der sich gebildeten Legierung erreicht, bzw. knapp unterschritten wird, so ist diese Wärmebehandlung als Wärmebehandlung unterhalb/entlang der Liquiduslinie des entstehenden Werkstoffgemisches zu verstehen.

15 [0032] Alternativ ist es möglich, dass die Wärmebehandlung des beschichteten Substrates so durchgeführt wird, dass an der Oberfläche des beschichteten Substrates eine flüssige Phase entsteht. Man erreicht dies dadurch, dass bei einer Temperatur behandelt wird, die höher ist, als die Schmelztemperatur der entstehenden Oberflächenschicht.

20 [0033] Die Wärmebehandlung kann unter einer Schutzgasatmosphäre erfolgen. Hierbei ist es bevorzugt, dass ein Schutzgas verwendet wird, welches mit dem beschichteten Werkstoff nicht reagiert. Vorzugsweise ist das Schutzgas ein Edelgas, wie z.B. Argon. Es ist allerdings nicht notwendig, dass die Wärmebehandlung in einer Schutzgasatmosphäre erfolgt. Alternativ kann die Wärmebehandlung auch an Luft erfolgen.

[0034] Die Temperatur der Wärmebehandlung des Schrittes b) liegt vorzugsweise zwischen 400 °C und 1000 °C, weiter bevorzugt zwischen 450 °C und 900 °C und am meisten bevorzugt zwischen 500 °C und 800 °C.

25 [0035] Die Dauer der Wärmebehandlung des Schrittes b) kann zwischen einer Sekunde und 10 Stunden liegen. Vorzugsweise liegt sie zwischen 1 Minute und 5 Stunden und am meisten bevorzugt zwischen 2 Minuten und 3 Stunden. Alternativ ist es möglich, dass die Wärmebehandlung des Schrittes b) dann erfolgt,

wenn das Werkstück an seinem Bestimmungsort eingebaut ist. So ist es möglich, dass z. B. ein Motorelement oder Turbinenelement während seiner ersten Benutzung so erhitzt wird, dass die Diffusion der Oberflächenschicht des Substrates mit der aufgetragenen Schicht erfolgt.

- 5 [0036] In einer bevorzugten Ausführungsform kann, nachdem in Schritt a) die Schicht aufgebracht wurde und bevor die Wärmebehandlung des Schrittes b) erfolgt, die Schicht einer weiteren Behandlung unterzogen werden. Hierbei können alle Behandlungsverfahren verwendet werden, die dem Fachmann geläufig sind. Insbesondere kann die Behandlung eine anodische Oxidation sein, welche vor-
- 10 zugsweise das Eloxieren der Schicht ist. Eine solche Behandlung bietet sich an, wenn in Schritt a) eine Schicht enthaltend Aluminium aufgebracht wurde.

- [0037] Das in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung eingesetzte beschichtete Werkstück ist vorzugsweise eine Gestellware, eine Schüttgutware, ein Endlosprodukt oder ein Formteil. Vorzugsweise ist das beschichtete Werkstück ein
- 15 Draht, ein Blech, eine Schraube, eine Mutter, eine Betonverankerung, ein Maschinenbauteil, ein Triebwerk, ein Triebwerksteil oder eine Turbinenschaufel.

- [0038] Die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Werkstücke haben eine hervorragende Langzeit-Resistenz gegenüber einer thermischen Beanspruchung. Sie zeigen bei wiederholten Aufheiz- und Abkühlzyklen,
- 20 dass, bedingt durch die Temperaturbelastung, über einen langen Zeitraum keine Korrosion des Werkstückes auftritt. Insbesondere zeigen die beschichteten Werkstücke eine verbesserte Resistenz gegenüber Oxidation oder anderen korrosiven Hochtemperatureinflüssen, bei denen das unbeschichtete Werkstück, also das Substrat bereits zu korrodieren beginnt.

- 25 [0039] Im Falle eines unbeschichteten Substrates enthaltend Titan oder eine Titanlegierung findet bereits bei 650 °C eine dauerhafte Schädigung durch Oxidation statt. Demgegenüber zeigt ein beschichtetes Titansubstrat entsprechend der vorliegenden Erfindung, wenn es z. B. mit Aluminium oder einer Alumi-

um/Magnesium-Legierung beschichtet wurde, eine Temperaturstabilität im Bereich von 750 – 1000 °C.

[0040] Die beschichteten Substrate der vorliegenden Erfindung sind gegenüber denen des Standes der Technik deutlich temperaturresistenter. Eine Erklärung hierfür könnte sein, ohne allerdings an eine Theorie gebunden zu sein, dass durch das galvanische Aufbringen eine hochreine Schicht erhalten wird, während bei den Beschichtungsverfahren des Standes der Technik, wie z. B. der chemischen Vakuumabscheidung, physikalischen Vakuumabscheidung, bzw. dem Plasmaspritzen Verunreinigungen in der aufgetragenen Schicht vorhanden sind, welche sich nachteilig auf die Temperaturstabilität auswirken. Da durch das galvanische Verfahren hochreine Schichten erhalten werden, sind Keime, die durch Verunreinigung bedingt werden, in der Schicht nicht vorhanden. Somit bilden sich hochreine Diffusionsschichten aus, welche bedingt durch die hohe Reinheit eine verbesserte Stabilität, vor allen Dingen eine verbesserte Temperaturstabilität aufweisen.

[0041] Ein weiterer Nachteil ist, dass die vorgenannten Verfahren des Standes der Technik zur Aufbringung einer Schicht bei geometrisch aufwendigen Substraten nur sehr schlecht verwendet werden können. Insbesondere an Ecken und Kanten ist die Schichtdicke geringer als auf einfacher zugänglichen Flächen. Hierdurch bildet sich keine homogene Schicht auf dem Substrat aus, was zwangsläufig eine verschlechterte Korrosionsresistenz an den Stellen verursacht, an denen die Schichtdicke geringer ist. Durch das galvanische Aufbringen der Schicht auf dem Substrat wird selbst an schwer zugänglichen Stellen, wie z.B. Ecken und Kanten, eine homogene und ausreichend dicke Schicht aufgebracht. Dies führt dazu, dass die durch Wärmebehandlung erhaltene Diffusionsschicht auch an diesen geometrisch schwer zugänglichen Stellen eine ausreichende Schichtdicke und somit eine ausreichende und verbesserte Korrosionsstabilität aufweist. Insbesondere unterscheiden sich hierdurch die durch die vorliegende Erfindung erhaltenen Werkstücke von den Werkstücken des Standes der Technik. Des Weiteren bilden sich, wie bereits dargelegt, auch an diesen kritischen Stellen, dadurch dass hoch-

reine Schichten aufgebracht werden, nach der Wärmebehandlung hochreine Diffusionsschichten aus.

[0042] Ein weiterer Vorteil des Verfahrens der vorliegenden Erfindung ist, dass es im Vergleich zu den Verfahren des Standes der Technik kostengünstiger ist. Das galvanische Aufbringen einer Schicht ist kostengünstiger als z. B. das Plasmaspritzen. Ein weiterer Vorteil ist, dass sowohl durch das Plasmaspritzen als z. B. durch chemische Vakuumabscheidung oder physikalische Vakuumabscheidung, das Substrat stärker thermisch belastet wird. Dies führt insbesondere bei geometrisch aufwendigen Substraten zu einem thermischen Verzug des Werkstückes. Wenn das Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist die thermische Belastung des Werkstückes in Schritt a) signifikant geringer. Hierdurch ist es möglich, beschichtete Werkstücke mit geringeren Fertigungstoleranzen herzustellen, was bedeutende Vorteile im nachfolgenden Betrieb als z.B. Turbinenschaufel bewirkt. Des Weiteren bewirken geringere Fertigungstoleranzen bei thermisch hoch belasteten beschichteten Werkstücken eine erhöhtes Maß an Sicherheit. Die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Werkstücke, wie z. B. Turbinenschaufeln gewährleisten, wenn in einer Gasturbine eingebaut, höhere Sicherheitsreserven, verglichen mit den Turbinenschaufeln des Standes der Technik.

[0043] Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

Beispiele

1. Beschichtung des Substrats

Eine Blech der Größe 5 x 25 x 1 mm aus Titan wird durch galvanische Abscheidung aus einem nicht-wässrigen Elektrolyten mit einer Schicht aus Aluminium mit einer Schichtdicke von 12 µm versehen.

2. Wärmebehandlung des Bleches

Das mit einer Schicht aus Aluminium versehene Titanblech wird in einem Ofen auf die in Tabelle 1 angegebene Temperatur erhitzt. Die Temperatur wird für den in Tabelle 1 angegebenen Zeitraum gehalten. Nachfolgend wird das beschichtete Titanblech aus dem Ofen genommen und es kühlt in einer Luftatmosphäre ab. Der Ofen wird während des Legierungsvorganges entweder mit Umgebungsluft beaufschlagt oder mit dem Schutzgas Argon.

10 Tabelle 1

Nummer	Aufheizgeschwindigk.	Temperatur	Haltezeit	Abkühlen	Atmosphäre
A	Schnell	700 °C	5 min	Luftkühlen	Umgebung
B	Schnell	700 °C	5 min.	Luftkühlen	Argon
C	Langsam	650 °C	30 min	Luftkühlen	Argon

3. Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit gegenüber erhöhter Temperatur.

Die beschichteten Titanbleche mit der Nummer A, B und C werden in einem Ofen auf die in Tabelle 2 angegebene Temperatur erhitzt. Nach der in Tabelle 1 angegebenen Haltezeit wird die Werkstoffprobe aus dem Ofen genommen, abgekühlt und die Korrosion des beschichteten Titanbleches visuell beurteilt. Hierbei zeigt sich, dass die aufgebrachte Schicht eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit, auch bei sehr hohen Temperaturen, wie z. B. 900 °C bewirkt. Ein nicht-

beschichtetes Titanblech würde bei einer Temperatur ab ca. 650 °C durch Oxidation dauerhaft beschädigt. Selbst bei einer Haltezeit von 384 Stunden bei 700 °C tritt keine merkliche Korrosion des beschichteten Titanbleches auf.

5

Tabelle 2

	1,5 h	24 h	48 h	96 h	192 h	384 h
650°C		i.O				
700°C		i.O	i.O	i.O.	i.O.	i.O.
750°C		i.O	i.O.	i.O.	i.O.	
800°C	i.O	i.O.	i.O	i.O.	i.O.	
900°C		i.O				

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass ein Titanblech, welches gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, eine verbesserte Korrosionsresistenz aufweist. Die so beschichteten Werkstücke sind gegenüber denen des Standes der Technik deutlich korrosionsbeständiger. Insbesondere ist die Korrosionsbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen deutlich verbessert.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Werkstücken umfassend die Schritte:

5 a) galvanische Abscheidung einer oder mehrerer Schichten, enthaltend mindestens ein Metall und/oder eine Metalllegierung auf einem Substrat, und

10 b) Wärmebehandlung des beschichteten Substrates bei einer Temperatur zwischen 300 °C und 1000 °C, so dass zumindest die Oberflächenschicht des Substrates und die in Schritt a) aufgebraachte Schicht/Schichten teilweise und/oder vollständig ineinander diffundieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat des Schrittes a) elektrisch leitfähig ist.

15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat des Schrittes a) ein metallisches Substrat und/oder metallisiertes Substrat ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das metallische Substrat und/oder metallisierte Substrat ein oder mehrere Metalle enthält, welche vorzugsweise Übergangsmetalle sind.

20 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe der Substrate enthaltend die Metalle Magnesium, Zink, Zinn, Titan, Eisen, Nickel, Chrom, Vanadium, Wolfram, Molybdän, Mangan, Kobalt und Mischungen derselben und/oder Legierungen derselben.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht des Schrittes a) aus einem nicht-wässrigen Elektrolyten oder aus einem wässrigen Elektrolyten aufgebracht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht des Schrittes a) ausgewählt ist aus Aluminium, Magnesium, Zinn, Nickel und Mischungen derselben und/oder Legierungen derselben.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalllegierung eine Aluminium/Magnesium-Legierung und/oder eine Aluminium/Zinn-Legierung enthält.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur und/oder die Dauer der Wärmebehandlung des Schrittes b) so gewählt ist, dass zumindest im Grenzbereich zwischen Substrat und aufgebrachter Schicht des Schrittes a) eine Legierung, enthaltend Metall der Oberflächenschicht des Substrates, und Metall und/oder Metalllegierung der aufgetragenen Schicht, gebildet wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Wärmebehandlung des Schrittes b) zwischen 400 °C und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 450 °C und 900 °C und am meisten bevorzugt zwischen 500 °C und 800 °C liegt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Dauer der Wärmebehandlung des Schrittes b) zwischen 1 Sekunde und 10 Stunden, vorzugsweise zwischen 1 Minute und 5 Stunden und am meisten bevorzugt zwischen 2 Minuten und 3 Stunden liegt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass nachdem in Schritt a) die Schicht aufgebracht wurde und

bevor die Wärmebehandlung des Schrittes b) erfolgt, die Schicht einer weiteren Behandlung unterzogen wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung eine anodische Oxidation ist, welche vorzugsweise das Eloxieren der Schicht ist.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das beschichtete Werkstück eine Gestellware, eine Schüttgutware, ein Endlosprodukt oder ein Formteil ist, wobei das beschichtete Werkstück vorzugsweise ein Draht, ein Blech, eine Schraube, eine Mutter, eine Beton-Verankerung, ein Maschinenbauteil, ein Triebwerk, ein Triebwerksteil oder eine Turbinenschaufel ist.
15. Beschichtetes Werkstück, erhältlich nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14.
16. Beschichtetes Werkstück nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das beschichtete Werkstück eine Gestellware, eine Schüttgutware, ein Endlosprodukt oder ein Formteil ist, wobei das beschichtete Werkstück vorzugsweise ein Draht, ein Blech, eine Schraube, eine Mutter, eine Beton-Verankerung, ein Maschinenbauteil, ein Triebwerk, ein Triebwerksteil oder eine Turbinenschaufel ist.

14. Nov. 2003

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Werkstücken umfassend die Schritte:

- 5 a) galvanische Abscheidung einer oder mehrerer Schichten enthaltend mindestens ein Metall und/oder eine Metallegierung auf einem Substrat, und
 - b) Wärmebehandlung des beschichteten Substrates bei einer Temperatur zwischen 300 °C und 1000 °C, so dass zumindest die Oberflächenschicht des Substrates und die in Schritt a) aufgebrachte Schicht/Schichten teilweise und/oder vollständig ineinander diffundieren,
- 10 sowie die durch das Verfahren hergestellten beschichteten Werkstücke.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.